Münster 1936 No 15 Phil DiSS

Chemie

Spektrochemie von Aminen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

vorgelegt von

Walter Ellerkamp

aus Bielefeld.

Druck: A. Hasselbeck, Hamm i.W
Kl. Weststr. 11.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547203_0149

Chemie

Spektrochemie von Aminen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

vorgelegt von

Walter Ellerkamp

aus Bielefeld.

Druck: A. Hasselbeck, Hamm i.W.
Kl. Weststr. 11.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Mai 1925.

Dekan: Herr Prof. Dr. Mecking.

Referent: Herr Prof. Dr. Ley.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Westf. Wilhelms-Universität ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. H. Ley

sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit als auch für seine bereitwillige Unterstützung im Verlauf der Arbeit meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Meinen Eltern

Spektrochemisches Verhalten von Aminen.

Seite

A. Einleitung. Das anomale Verhalten gewisser tertiärer Amine in optischer Hinsicht. 6

B. Spezieller Teil.

I. a) Der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Molekularrefraktion des Dimethyl-anilins und Dimethyl-o-toluidins 7
b) Vergleich mit der Brühl'schen Regel 8
c) Vergleich mit der Theorie von Dolezalek 9

II. Einfluß der Salzbildung auf die spektrochemischen Konstanten von:
a) Dimethyl-anilin 10
b) Dimethyl-o-toluidin 11
c) Benzylamin 12
d) Anilin 13

III. Unterschied des Refraktionsäquivalentes von Ammonium und Aminstickstoff —. 14

IV. Einfluß der Dissoziation auf die Molekularrefraktion . . 15

V. Rückgang der Refraktions- und Dispersionswerte der Amine durch Salzbildung und seine Deutung . . . . . .
a) für Dimethyl-anilin 15
b) für Dimethyl-o-toluidin 16
c) für Benzyl-amin 18
d) für Anilin 19

C. Methodischer Teil 21

D. Praeparatives 24

Spektrochemisches Verhalten von Aminen.

A. Einleitung.

Bei der optischen Untersuchung tertiärer, aromatischer Amine fanden Ley u. Pfeiffer[1]) auffällige, optische Effekte in bezug auf Absorption, Molekularrefraktion unnd Dispersion:

Die o-Substitutionsprodukte tertiärer, aromatischer Amine, vor allem des Dimethyl-anilins, wie Dimethyl-o-toluidin, zeigen abnorme Absorptionsverhältnisse derart, dass die für das Dimethyl-anilin charakteristische Eigenschwingung in seinem o-Substitutionsprodukt, entgegen aller sonstigen Erfahrung, nicht nach längeren, sondern kürzeren Wellen verlegt wird. Noch größer ist dieser „Hypsochromeffekt" beim 1. 2. 3. Dimethyl-xylidin. Durch Salzbildung d. h. durch Ueberführung des Amins $R{\cdot}N(CH_3)_2$ in das Kation $R{\cdot}N\ (CH_3)_2$ ...H werden die Absorptionsverhältnisse wieder normal, insofern, als das Kation des Dimethyl-o-toluidins stärker absorbiert als das des Dimethyl-anilins.

Diesem abnormen, absorptiometrischen Verhalten geht eine Anomalie in der Molekularrefraktion und Dispersion parallel.

An diese Ergebnisse knüpft vorliegende Arbeit an.

Es wurden untersucht:

Der Einfluß des Lösungsmittels auf Refraktion und Dispersion einiger Amine.

Der Einfluß der Salzbildung auf die spektrochemischen Konstanten dieser Amine.

Die praktische Untersuchung knüpfte an die zuerst genannten tertiären, aromatischen Amine Dimethyl-anilin und Dimethyl-o-toluidin an. Weiter wurden noch Benzylamin und Anilin untersucht. An Lösungsmitteln kamen Wasser, Äthylalkohol, Amylalkohol, Chloroform und Azetonitril zur Verwendung.

[1]) H. Ley und G. Pfeiffer, Ber. D. Chem. Ges. 54, 363 (1921)

1. Einfluss der Lösungsmittel auf die Molekularrefraktion des Dimethyl-anilins und Dimethyl-o- toluidins.

Dabei wurden nicht nur einige willkürliche Konzentrationen der Amine untersucht, sondern die Refraktion des binären Systems

„Amin + Solvens",

wobei die Aenderung der Refraktion an Hand geeigneter Kurven zu ersehen war. Dazu wurde die Abhängigkeit der Molekularrefraktion

$$\mathfrak{M} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$$

vom Gewichtsprozentgehalt p des Amins in der Lösung dargestellt.

Bei dieser Darstellung wurde den Messungen durch die Unsicherheit der Methode im Gebiet der verdünnten Lösungen Halt geboten. Praktisch wurden die Kurven soweit im Gebiet der verdünnten Lösungen verfolgt, als sich die darauf liegenden Werte durch erneute Versuche übereinstimmend ergaben. Diese Grenze liegt bei der verwendeten Methode (siehe exp. Teil) etwa bei 10 prozentigen Lösungen, ist aber für jedes binäre Gemisch verschieden. Die Tafeln A und B am Schluß geben die in den verschiedenen Medien erhaltenen $\mathfrak{M}$-Werte der Amine. Die Abhängigkeit der $\mathfrak{M}$-Werte der gelösten Amine stellt sich in Abhängigkeit von ihrer Konzentration p (in Prozenten ausgedrückt) graphisch dar in Form annähernd gerader Linien, die für eine gegebene Lichtart alle in einem Punkt konvergieren, der die $\mathfrak{M}$-Werte der homogenen Amine darstellt. Diese Abhängigkeit läßt sich somit durch die Formel:

$$\mathfrak{M} = a \cdot p + \mathfrak{M}_0$$

ausdrücken, wo $\mathfrak{M}_0$ die Molekularrefraktion des homogenen Amins darstellt, und p die Konzentration in Prozenten. Bei dieser Darstellung ist der Koordinatenanfangspunkt durch den Punkt 100 der p-Achse gelegt. Zur Berechnung von a wurde das Konzentrationsintervall von 100 bis 15 prozentiger Lösung benutzt. Als Maßstab der Abweichung des gelösten von dem homogenen Amin kann man die Größe a in der linearen Beziehung auffassen. Diese Größe a variiert für die einzelnen Lichtarten. Daher wurde a nur für die D-Linie ermittelt, für die sich in den verschiedenen Solventien ergab:

für Dimethyl-anilin	in Azetonitril	0.0064
	in Äthylalkohol	0.0044
	in Chloroform	0.0019
	in Amylalkohol	0.0014

für Dimethyl-o-toluidin	in Azetonitril	0.0036
	in Äthylalkohol	0.0034
	in Chloroform	0.0014
	in Amylalkohol	0.0008

Stellt man die Abhängigkeit der aus den Gemischen ermittelten $\mathfrak{M}$-Werte der Amine vom Molbruch dar in Form von Kurven, so ergeben sich für Dimethyl-o-toluidin in allen Solventien ebenfalls Geraden, mit dem Unterschied, daß der Winkel dieser Geraden mit der p Achse (auf der die Molbrüche aufgetragen sind) etwas kleiner ist. Dies erklärt sich daraus, daß die Werte der Molbrüche vom Nullpunkt des hier angenommenen Koordinatensystems etwas weiter entfernt liegen als die zugehörigen Werte für die Prozentgehalte.

Beim Dimethyl-anilin zeigt sich in Chloroform und Amylalkohol ebenfalls eine Gerade; dagegen in Azetonitril und Äthylalkohol eine gegen die p Achse konvexe Kurve.

Vergleicht man die $\mathfrak{M}$-Werte der Amine in den verschiedenen Solventien, so zeigt sich in Azetonitril die stärkste Abweichung, dann folgt Äthylalkohol und Chloroform; in Amylalkohol wurde die geringste Abweichung von den Werten beobachtet, die für die homogenen Amine ermittelt wurden. Alle hier gefundenen Kurven zeigen dabei die Gesetzmäßigkeit, daß die $\mathfrak{M}$-Werte der gelösten Amine mit steigender Konzentration linear abnehmen.

Im Folgenden wird nach dem Vorgange B r ü h l s das spektrochemische Verhalten der Solventien verglichen mit dem des in diesen Solventien gelösten Amins. Tabelle I und Zahlentafeln A, B, C am Schluß zeigen das spektrochemische Verhalten der Amine und geben eine Uebersicht über die optischen Daten der verwendeten Solventien und zwar die Brechungsexponenten $n_D^{20°}$ und die Dispersion $n\gamma - n\alpha$ sowie die spez. Refraktion und Dispersion nach der n^2-Formel. Nach einer Ansicht von B r ü h l [1]) sollten „im großen und ganzen die spektrochemischen Konstanten eines in mehreren Solventien gelösten Stoffes sich um so verschiedener ergeben, je abweichender die optische Eigenschaft des Lösungsmittels ist."

Für den Einfluß des Lösungsmittels auf den gelösten Stoff soll nach B r ü h l weniger das Refraktions — als das Dispersionsvermögen des Lösungsmittels ausschlaggebsend sein.

Tabelle I.

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \mathfrak{N}$$

	$n_D^{20°}$	$n\gamma - n\alpha$	$\mathfrak{N}_D$	$\mathfrak{N}\gamma - \mathfrak{N}\alpha$
Azetonitril	1.34403	0.00915	0.27053	0.00648
Äthylalkohol	1.36170	0.00957	0.27980	0.00664
Chloroform	1.44625	0.01408	0.17922	0.00489
Amylalkohol	1.40775	0.01127	0.30401	0.00739

[1]) Zt. f. physik. Chem. 21, 393 (1896)

Da hier in Tab. I die Solventien geordnet sind nach fallender Stärke ihres Einflusses auf die Refraktions-Werte der gelösten Amine, so sieht man, daß Chloroform als Solvens aus der Reihe herausfällt. Infolge des kleinen $\mathfrak{N}$-Wertes sollte der Lösungsmitteleinfluß bedeutend sein. Tatsächlich ist er aber gering. Somit findet sich die Brühl'sche Ansicht nicht bestätigt.

Diese Ueberlegungen Brühls, die lediglich auf die spezifische Natur des Lösungsmittels Bezug nehmen, lassen völlig einen gegenseitigen Einfluß von Lösungsmittel und gelöstem Stoff außer acht. Ein derartiger Einfluß ist aber im Sinne der neueren Anschauungen der elektroatomistischen Struktur der Stoffe sehr wahrscheinlich. Deshalb hat die Brühl'sche Regel wohl nur noch wenig Bedeutung.

Daß sie übrigens keine allgemeine Bestätigung gefunden hat, geht auch aus einer Arbeit von Duval[1]) hervor. Leider ließen sich Dimethyl-o-toluidin und Dimethyl-anilin wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser in diesem Lösungsmittel nicht untersuchen. Es war dies nur möglich bei dem folgend untersuchten Benzylamin, dessen binäres Gemisch Benzylamin + Wasser innerhalb eines größeren Konzentrationsbereiches untersucht werden konnte. Die Kurve deutet auf ein zwischen 60 und 100 % liegendes Minimum hin. Dieses mag seine Erklärung darin haben, daß Benzylamin möglicherweise assoziiert und ferner große Tendenz zur Hydratbildung zeigt.

Die Zahl der Arbeiten, in denen der Einfluß des Solvens auf die refraktometrischen Daten systematisch untersucht werden, ist sehr gering. Für die organisch-chemische Konstitutionsbestimmung aus der Molekularrefraktion hat man es im allgemeinen vermieden, die Messungen an gelösten Stoffen auszuführen. v. Auvers verwirft in der Regel Konstitutionsbestimmungen aus refraktometischen Untersuchungen, die aus Lösungen stammen, da der Einfluß des Lösungsmittels völlig unkontrollierbar sei. Die Brühl'sche Regel, die das Lösungsmittel von gleichem Brechungs- und Zerstreuungsvermögen am geeignetesten hält, ist bereits diskutiert, es muß jedoch erwähnt werden, daß auch das von Brühl beigebrachte Versuchsmaterial seine Theorie nur unvollkommen bestätigt.

In den bisherigen Ausführungen ist die Frage noch nicht berührt, ob in den Lösungen der Amine auch etwa Verbindungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel vorhanden sind. Es scheint möglich, diese Frage nach dem Vorgange von Dolezalek und Schulze auch auf Grund der Messungen der Molekularrefraktion der binären Gemische zu beantworten. Stellt man die spezifischen Refraktionen der binären Gemische in Abhängigkeit von den Molbrüchen der Komponenten des Gemisches graphisch dar, so erhält man bei den Gemischen:

[1]) Duval. Bull. soc. chim. [4] 11, 54 (1912)

$C_6H_5 \cdot (NCH_3)_2 + CHCl_3$ und $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + CHCl_3$
gerade Linien, bei den Gemischen:
$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 + C_2H_5OH$ und $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + C_5H_{11}OH$

Kurven, die gegen die x Achse schwach konkav sind, aber nur wenig von der Geraden abweichen. Bei den Gemischen mit Äthylalkohol und Azetonitril als Komponenten sind die Abweichungen von der Geraden stärker; die Kurven sind ebenfalls gegen die x Achse konkav, zeigen jedoch kein Maximum. In Anlehnung an Dolezalek[1]) könnte man daraus schließen, daß in den chloroformischen Lösungen die normalsten Verhältnisse vorliegen, insofern, als keine Assoziation und Solvatbildung besteht. Dies steht im Widerspruch mit Schulze[2]) in Bezug auf Chloroform, der letzteres als bimolar annimmt. Am stärksten scheinen die Abweichungen bei Azetonitril als Medium zu sein.

2. Einfluss der Salzbildung auf die Konstanten.

Im folgenden wurden die salzsauren Salze der tertiären Amine Dimethyl-anilin und Dimethyl-o-toluidin, sowie die primären Amine Benzylamin und Anilin untersucht. Da die Chlorhydrate der tertiären Amine im festen Zustande zu unbeständig und schwer zu isolieren sind, so wurden die tertiären Amine in berechneten Mengen Salzsäure gelöst, und die M-Werte des als Salz gelösten Amins nach der Mischungsregel berechnet, wobei die Salzsäure als Lösungsmittel betrachtet wurde. Die so gefundenen M-Werte sind für Dimethyl-anilin als M_1 in Tabelle II, und für Dimethyl-o-toluidin als M_2 in Tabelle III, enthalten. Die Differenzen dieser M_1 und M_2 Werte gegen die Werte des zugehörigen homogenen Amins sind mit Δ_1 und Δ_2 bezeichnet.

Tabelle II.

		$M\alpha$	$M\beta$	$M\gamma$	$M\gamma - M\alpha$		
gef. für die homogene Base		40,46	40,86	42,92	2,46		
gef. aus ihrem Chlorhydrat	M_1	37,48	37,70	38,86	1,38	bei	10 %
Differenz	Δ_1	2,98	3,16	4,06	1,08		
gef. für die homogene Base		40,46	40,86	42,92	2,46		
gef. aus ihrem Chlorhydrat	M_1	37,41	37,63	38,78	1,37	bei	20 %
Differenz	Δ_1	3,05	3,23	4,14	1,09		
gef. für die homogene Base		40,46	40,86	42,92	2,46		
gef. aus ihrem Chlorhydrat	M_1	37,35	37,56	38,70	1,35	bei	30 %
Differenz	Δ_1	3,11	3,30	4,22	1,11		
gef. für die homogene Base		40,46	40,86	42,92	2,46		
gef. aus ihrem Chlorhydrat	M_1	37,28	37,50	38,62	1,34	bei	40 %
Differenz	Δ_1	3,18	3,36	4,30	1,12		

[1]) Dolezalek Zt. f. ph. Ch. 64, 727 (1908)
[2]) Schulze, Zt. f. Elektrochemie 18, 84 (1912)

Tabelle III.

		$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$	$\mathfrak{M}\gamma$-$\mathfrak{M}\alpha$		
gef. für die homogene Base		44,35	44,70	46,45	2,10		
gef. aus ihrem Chlorhydrat	$\mathfrak{M}_2$	42,09	42,40	43,66	1,57	bei	10 %
Differenz	Δ_2	2,26	2,30	2,79	0,53		
gef. für die homogene Base		44,35	44,70	46,45	2,10		
gef. aus ihrem Chlorhydrat	$\mathfrak{M}_2$	42,01	42,30	43,57	1,56	bei	20 %
Differenz	Δ_2	2,34	2,40	2,88	0,54		
gef. für die homogene Base		44,35	44,70	46,45	2,10		
gef. aus ihrem Chlorhydrat	$\mathfrak{M}_2$	41,92	42,22	43,48	1,56	bei	30 %
Differenz	Δ_2	2,43	2,48	2,97	0,54		
gef. für die homogene Base		44,35	44,70	46,45	2,10		
gef. aus ihrem Chlorhydrat	$\mathfrak{M}_2$	41,84	42,13	43,39	1,55	bei	40 %
Differenz	Δ_2	2,51	2,57	3,06	0,55		

Die Differenzen zeigen, welch erheblicher Rückgang der Refraktions- und Dispersionswerte mit dem Vorgang der Salzbildung verbunden ist. Auf einer Kurventafel sind die aus dem Chlorhydrat ermittelten $\mathfrak{M}_1$-Werte für Dimethyl-anilin mit denen aus der alkoholischen Lösung zusammengestellt und entsprechend die $\mathfrak{M}_2$-Werte für Dimethyl-o-toluidin. Dies ist nicht ganz korrekt, da hier alkoholische und wässerige Lösungen miteinander verglichen werden. Da aber der Lösungsmitteleinfluß nicht groß ist an und für sich, so wird diese Inkorrektheit keine großen Fehler verursachen. Andererseits hat dieser Vergleich aber den Vorzug, daß die Konzentrationsvariabilität in etwa berücksichtigt wird, was in Tabelle II und III durch den Vergleich der $\mathfrak{M}_1$ und $\mathfrak{M}_2$-Werte mit denen der homogenen Base nicht geschehen kann. Tabelle IV bezeichnet die Differenzen beider Kurven für Dimethyl-anilin mit Δ_3, die bei vergleichbaren Konzentrationen ermittelt wurden. Entsprechend bezeichnet Tabelle V für Dimethyl-o-toluidin die Differenzen mit Δ_4.

Tabelle IV.

		$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$	$\mathfrak{M}\gamma$-$\mathfrak{M}\alpha$		
$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ in Alkohol		40,85	41,25	43,30	2,45		
$\mathfrak{M}_1$ aus Tabelle II		37,48	37,70	38,86	1,38	bei	10 %
Differenz	Δ_3	3,37	3,55	4,44	1,07		
$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ in Alkohol		40,80	41,20	43,25	2,45		
$\mathfrak{M}_1$ aus Tabelle II		37,41	37,63	38,78	1,37	bei	20 %
Differenz	Δ_3	3,39	3,57	4,47	1,08		
$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ in Alkohol		40,75	41,15	43,21	2,46		
$\mathfrak{M}_1$ aus Tabelle II		37,35	37,56	38,70	1,35	bei	30 %
Differenz	Δ_3	3,40	3,59	4,51	1,11		
$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ in Alkohol		40,70	41,10	43,15	2,45		
$\mathfrak{M}_1$ aus Tabelle II		37,28	37,50	38,62	1,34	bei	40 %
Differenz	Δ_3	3,42	3,60	4,53	1,11		

Tabelle V.

		$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$	$\mathfrak{M}\gamma$-$\mathfrak{M}\alpha$	
$CH_3 \cdot C_6 H_4 \cdot N(CH_3)_2$ in Alkohol		44,62	45,01	46,86	2,24	
$\mathfrak{M}_2$ aus Tabelle III		42,09	42,40	43,66	1,57	bei 10 %
Differenz	Δ_4	2,53	2,61	3,20	0,67	
$CH_3 \cdot C_6 H_4 \cdot N(CH_3)_2$ in Alkohol		44,60	44,98	46,82	2,22	
$\mathfrak{M}_2$ aus Tabelle III		42,01	42,30	43,57	1,56	bei 20 %
Differenz	Δ_4	2,59	2,68	3,25	0,66	
$CH_3 \cdot C_6 H_4 \cdot N(CH_3)_2$ in Alkohol		44,57	44,95	46,77	2,20	
$\mathfrak{M}_2$ aus Tabelle III		41,92	42,22	43,48	1,56	bei 30 %
Differenz	Δ_4	2,65	2,73	3,29	0,64	
$CH_3 \cdot C_6 H_4 \cdot N(CH_3)_2$ in Alkohol		44,54	44,92	46,73	2,19	
$\mathfrak{M}_2$ aus Tabelle III		41.84	42,13	43,39	1,55	bei 40 %
Differenz	Δ_4	2,70	2,79	3,34	0,64	

Der Unterschied zwischen Δ_3 und Δ_4 Werten ist noch etwas größer als zwischen Δ_1 und Δ_2 Werten.

Anschließend kam Benzylamin zur Untersuchung, und zwar in Form seines Chlorhydrates. Dazu wurde das Amin wiederum in der äquivalenten Menge Salzsäure gelöst und seine $\mathfrak{M}$-Werte nach der Mischungsregel berechnet, indem die Salzsäure als Lösungsmittel betrachtet wurde. Diese $\mathfrak{M}$-Werte sind in Tabelle VI als $\mathfrak{M}_3$ verzeichnet und zeigen im Vergleich mit denen des homogenen Amins auch eine Erniedrigung, die als Δ_5 verzeichnet ist.

Tabelle VI.

		$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$	$\mathfrak{M}\gamma$-$\mathfrak{M}\alpha$	
gef. für die homogene Base		34,15	34,41	35,63	1,48	
gef. aus ihrem Chlorhydrat	$\mathfrak{M}_3$	33,46	33,75	34,91	1,45	bei 5 %
Differenz	Δ_5	0,69	0,66	0,72	0,03	
gef. für die homogene Base		34,15	34,41	35,63	1,48	
gef. aus ihrem Chlorhydrat	$\mathfrak{M}_3$	33,38	33,66	34,80	1,42	bei 15 %
Differenz	Δ_5	0.77	0,75	0,83	0,06	
gef. für die homogene Base		34,15	34,41	35,63	1,48	
gef. aus ihrem Chlorhydrat	$\mathfrak{M}_3$	33,30	33,57	34,67	1,37	bei 25 %
Differenz	Δ_5	0,85	0,84	0,96	0,11	

Da Benzylaminchlorhydrat ein beständiges Salz ist, so wurde es auch in Wasser gelöst untersucht und von den nach der Mischungsregel berechneten $\mathfrak{M}$-Werten für das Chlorhydrat, die als $\mathfrak{M}_4$-Werte in Tabelle VII verzeichnet sind, die entsprechenden HCl Werte abgezogen. Diese Differenzen sind in Tabelle VII als $\mathcal{O}$ bezeichnet; sie sind praktisch identisch mit den $\mathfrak{M}_3$-Werten der Tabelle VI, die dadurch erneut bestätigt werden. Sie differieren durch die Konzentrationsvariabilität, die durch den Vergleich mit den Konstanten der homogenen Base sich nicht berücksichtigen läßt.

Tabelle VII.

	bei 4 %			bei 10 %		
	$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$	$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$
$\mathfrak{M}_4$	42,00	42,30	43,67	41,92	42,24	43,63
	8,42	8,47	8,74	8,35	8,43	8,72
$\mathfrak{O}$	33,58	33,83	34,94	33,57	33,81	34,91
$\mathfrak{M}_2$	33,48	33,80	34,95	33,42	33,72	34,87
	0,10	0,03	0,01	0,15	0,09	0,04

	bei 20 %			bei 30 %		
$\mathfrak{M}_4$	41,84	42,15	43,55	41,74	42,05	43,48
	8,26	8,34	8,64	8,18	8,26	8,55
$\mathfrak{O}$	33,58	33,81	34,91	33,56	33,79	34,93
$\mathfrak{M}_3$	33,34	33,63	34,75	33,25	33,53	34,64
	0,24	0,15	0,16	0,31	0,26	0,29

Diese Differenzen sind durch Versuchsfehler begründet und überschreiten nicht die zulässigen Grenzen.

Als weiteres primäres Amin kam Anilinchlorhydrat zur Untersuchung und zwar in wässeriger Lösung. In Tabelle VIII sind die für Anilinchlorhydrat aus seiner wässerigen Lösung nach der Mischungsregel berechneten $\mathfrak{M}$-Werte als $\mathfrak{M}_5$ verzeichnet. Von diesen wurden daselbst wiederum die entsprechenden HCl Werte abgezogen und mit denen der homogenen Base verglichen. Die entstehende Differenz wurde mit Δ_6 bezeichnet.

Tabelle VIII.

		$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$	$\mathfrak{M}\gamma$-$\mathfrak{M}\alpha$	
gef. für Anilinchlorhydrat	$\mathfrak{M}_5$	37,14	37,42	38,73	1,60	
gef. für HCl		8,35	8,42	8,71	0,36	
Differenz		28,79	29,00	30,02	1,24	bei 10 %
gef. für das homogene Amin		30,29	30,58	32,03	1,74	
Differenz	Δ_6	1,50	1,58	2,01	0,50	
gef. für Anilinchlorhydrat	$\mathfrak{M}_5$	37,02	37,30	38,60	1,58	
gef. für HCl		8,26	8,34	8,63	0,37	
Differenz		28,76	28,96	29,97	1,21	bei 20 %
gef. für das homogene Amin		30,29	30,58	32,03	1,74	
Differenz	Δ_6	1,53	1,62	2,06	0,53	
gef. für Anilinchlorhydrat	$\mathfrak{M}_5$	36,91	37,18	38,47	1,56	
gef. für HCl		8,18	8,26	8,54	0,36	
Differenz		28,73	28,92	29,93	1,20	bei 30 %
gef. für das homogene Amin		30,29	30,58	32,03	1,74	
Differenz	Δ_6	1,56	1,66	2,10	0,54	

Da bei allen Aminen durch den Vorgang der Salzbildung bleibende, zunächst ungeklärte Erniedrigungen der $\mathfrak{M}$-Werte vorlagen, so wurde untersucht, ob der Ammoniumstickstoff ein kleineres Refraktionsäquivalent haben könnte als der Aminstickstoff. Diese Frage wurde an dem einfachsten Fall von Salzbildung untersucht und zwar beim Uebergang von NH_3 in NH_3HCl, indem von den Werten $\mathfrak{M}_6$ für NH_4Cl die $\mathfrak{M}$-Werte für HCl in Abzug gebracht wurden Diese NH_3-Werte wurden verglichen mit den geringeren, die sich aus NH_3 in wässeriger Lösung ergaben unter Verwendung der Mischungsregel. Dabei ergab sich, wenn man mit Hilfe graphischer Darstellungen vergleichbare Werte d. h. solche entsprechender Konzentrationen verwendete, die Tabelle IX.

Tabelle IX.

		bei 16 %				bei 12 %			
		$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$		$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$	
gef. für NH_4 Cl	$\mathfrak{M}_6$	13,20	13,31	13,71		13,20	13,31	13,72	
gef. für HCl		8,30	8,36	8,66		8,33	8,39	8,70	
Differenz ber. NH_3Wert (Ammoniumstickstoff)		4,90	4,95	5,05		4.87	4.92	5,02	
gef. NH_3Wert aus NH_3 in H_2O (Aminstickstoff)		5,60	5,65	5,78		5,60	5,64	5,75	
					$\mathfrak{M}\gamma$-$\mathfrak{M}\alpha$				$\mathfrak{M}\gamma$-$\mathfrak{M}\alpha$
Erniedrigung für den Ammoniumstickstoff	Δ'	0,70	0.70	0,73	0,03	0,73	0,72	0,75	0,02

		bei 2 %		
		$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$
gef. für NH_4 Cl	$\mathfrak{M}_6$	13,22	13,32	13,73
gef. für HCl		8,40,	8,46	8,73
Differenz ber. NH_3Wert (Ammoniumstickstoff)		4,82	4,86	5,00
gef. NH_3Wert aus NH_3 in H_2O (Aminstickstoff)		5,55	5,58	5,74
				$\mathfrak{M}\gamma$-$\mathfrak{M}\alpha$
Erniedrigung für den Ammoniumstickstoff	Δ'	0,73	0,72	0,74 0,01

Hiernach scheint sich für den Ammoniumstickstoff ein um ewa 0,72 Einheiten kleineres Refraktionsäquivalent zu ergeben und eine um etwa 0,02 Einheiten kleinere Dispersion als für den Aminstickstoff. Hier muß auf eine Unsicherheit in der rechnerischen Behandlung hingewiesen werden, die auch für die früheren [1]) Rechnungen gilt. In den Ammoniumsalzen ist der Wasserstoff-Bestandteil des Komplexes in Form von $(NH_3 \ldots\ldots H)^+$ vorhanden, dagegen in der wässerigen Salzsäure als Ion. Bei allen obigen Rechnungen ist stillschweigend vorausgesetzt, daß durch den Uebertritt des Wasserstoffions in den Komplex die spektrochemischen Äquivalente des Wasserstoffs keine Veränderung erleiden, eine Annahme, deren Zulässigkeit vorläufig nicht weiter beweisbar ist.

Für die Berechnung der Molekularrefraktion der Ammoniumsalze

[1]) auf Seite 9, 10, 11, 12 durchgeführten

sind noch einige Momente zu berücksichtigen, die im Zusammenhang dargestellt werden sollen. Bei allen Kurven, die die Abhängigkeit der $\mathfrak{M}$-Werte von der Konzentration ausdrücken, zeigt sich eine deutliche Abnahme mit wachsender Konzentration, was auch von fast allen anderen Beobachtern gefunden wurde. Eine Ausnahme dagegen beobachtete Walden bei dem typischen Elektrolyten $N \cdot (C_2H_5)_4J$ in Wasser und 10 anderen Lösungsmitteln, wo sich im allgemeinen eine schwache Tendenz zur Abnahme der $\mathfrak{M}$-Werte mit wachsender Verdünnung zeigte.

Diese Konzentrationsabhängigkeit kann mit der elektrolytischen Dissoziation in Verbindung stehen. Ueber die Zerlegung der Molekularrefraktion der Salze in die den Jonen zukommenden Werte unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation sind zuerst von Heydweiller[1]) und neuerdings Untersuchungen von Fajans[2]) angestellt worden. Da der Einfluß der elektrolytischen Dissoziation in der Regel nicht sehr groß ist, wurde er in diesen Untersuchungen vorläufig nicht berücksichtigt. Einen sehr geringen Einfluß der Dissoziation nehmen auch Hallwachs[3]), Dijken[4]), Tammann[5]) und Zecchini[6]) an. Hallwachs sagt, daß sich ein Einfluß der Dissoziation von deutbarer Größe im allgemeinen nicht vorfindet. Dijken findet die $\mathfrak{M}$-Werte der Salze in Wasser durch Dissoziation unbeeinflußt. Zecchini betrachtet den Dissoziationseinfluß als wirkungslos oder nimmt an, daß dieser durch andere Einflüsse des Solvens aufgehoben wird.

Der durch den Vorgang der Salzbildung hervorgerufene starke Rückgang der Molekularrefraktions- und Dispersionswerte der aromatischen Amine ist zunächst ungeklärt. Jedoch kann man zur Erklärung an die Vorstellungen von Ley und Pfeiffer, die schon in der Einleitung erwähnt wurden, anknüpfen, die in Benzol kein völlig neutral konjugiertes System annehmen, sondern an jedem C Atom ein Affinitätsresiduum, welches durch ungesättigte Gruppen, wie die $N(CH_3)_2$ Gruppe, noch erhöht wird. Dieses Affinitätsresiduum wird durch Einführung einer Methyl-Gruppe in Ortho-Stellung wiederum geringer, wie sich beim Dimethyl-o-toluidin zeigt. Die refraktometrischen Konstanten des Stickstoffs in den tertiären, aromatischen Aminen wie Dimethyl-anilin sind nach Brühl wesentlich größer als die der primären und sekundären Amine, wie aus der folgenden Tabelle X ersichtlich ist (4—6) in der auch die spektrochemischen Konstanten der Methanamine aufgenommen sind. (1—3). (Vergleich Brühl Zt. f. ph. Ch. 16. S. 497).

[1]) Annalen der Physik 41, 520 (1913)
[2]) Fajans und Joos Zt. f. Physik 23, 1 (1924)
[3]) Annalen der Physik 47, 380 (1892), 53, 1 (1894)
[4]) Zt. f. ph. Ch. 24, 81 (1897)
[5]) Zt. f. ph. Ch. 21, 543
[6]) Gaz. chim. ital. 35, II 65 (1905)

Tabelle X.

		$\mathfrak{r}_\alpha$	Differenz	$\mathfrak{r}_D$	Differenz	$\mathfrak{r}_\gamma - \mathfrak{r}_\alpha$
1.	$H_2N—C—$	2,311		2,446		0,074
			0,293		0,203	
2.	$H\ N\ (—C—)_2$	2,604		2,649		0,135
			0,320		0,347	
3.	$N\ (—C—)_3$	2,924		2,996		0,191
4.	$H_2N\ .\ Bz$	3,016		3,213		0,624
			0,392		0,377	
5.	$HN \cdot Bz\ (—C—)$	3,408		3,590		0,815
			0.697		0,773	
6.	$N \cdot Bz\ (—C—)_2$	4,105		4,363		1,105

Um die kleinere Molekularrefraktion des Dimethyl-o-toluidins klarzustellen, liegt es nahe, hier einen kleineren r-Wert für das N Atom in $(N \cdot Bz(-C-)_2)$ anzunehmen. Nun sei an die Tatsache erinnert, daß das Absorptionsband des Dimethyl-anilins bei $\frac{1}{\lambda} = 3420$ durch die Einführung der CH_3 Gruppe in o-Stellung um etwa 120 Einheiten nach kürzeren Wellen verschoben wird. Nun wird die Eigenschwingung bei $\frac{1}{\lambda} = 3420$ zweifellos verursacht durch gelockerte Elektronen der Benzolkohlenstoffatome, und es liegt weiter die Annahme nahe, daß im Dimethyl-o-toluidin dieser Lockerungsgrad geringer geworden ist. Berücksichtigt man nun die beiden Tatsachen:

1) Die Erniedrigung der spektrochemischen Konstanten im Dimethyl-o-toluidin im Vergleich zum Dimethyl-anilin und

2) den absorptiometrischen „Hypsochromeffekt" bei dem letztgenannten Amin,

so wird sehr wahrscheinlich gemacht, daß in den r-Werten der aromatischen Amine außer dem für den Stickstoff charakteristischen Wert noch Exaltationswerte für die Lückenbindungen des Benzolkerns enthalten sind.

Man käme somit nicht allein zur Aufstellung variabler Werte für die Atomrefraktionen des Stickstoffes, sondern auch variabler Refraktionswerte für die Äthylenbindung oder besser — da eigentliche Äthylenbindungen im Benzolkern wohl kaum anzunehmen sind — variabler Werte für die ungesättigten C Atome des Benzols. Eine Stütze findet diese Ansicht in der Tendenz der Amine vom Typus des Dimethyl-anilins und Dimethyl-o toluidins zur Komplexbildung mit Polynitrokörpern wie Trinitrobenzol; diese ist bei den ersteren Aminen wesentlich stärker entwickelt als bei den letzteren und es ist zufolge der Theorie von P. Pfeiffer[1]) sehr wahrscheinlich, daß bei der Bildung derartiger Komplexe die ungesättigten C Atome des Benzols beteiligt sind.

[1]) P. Pfeiffer, Ann. d. Chem. 412, 253.

Eine weitere Stütze findet die Ansicht variabler Refraktions- und Dispersionsäquivalente der ungesättigten C Atome (nach der bisherigen spektrochemischen Nomenklatur der Äthylenbindungen) durch die Resultate der Refraktions- und Dispersionswerte der Amine in den Salzen. Der enorme Rückgang dieser Werte, der sich z. B. in den Differenzen Δ_1 und Δ_2 der Tabellen II und III ausprägt hat absorptionsspektroskopisch ein Analogon in der bedeutenden Verschiebung des Absorptionsspektrums der Amine, falls diese in die Salze übergeführt werden, also

$$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 + HCl \rightleftarrows (C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \ldots\ldots H)^{\cdot} Cl'$$

Durch Salzbildung wird die die Lockerung der Elektronen des Benzolkernes bewirkende $N(CH_3)_2$ Gruppe gewissermaßen ausgeschaltet und die Absorption des Salzes ist fast identisch mit der des Kohlenwasserstoffs, wie schon durch die Untersuchungen von B a l y bekannt ist.

Versuchen wir nun, uns von dem zahlenmäßigen Betrag dieser Erniedrigungen Δ_1 und Δ_2 bezw. Δ_3 und Δ_4 Rechenschaft zu geben. Im Salz fallen die Exaltationen in Refraktion und Dispersion für die ungesättigten C Atome des Benzols fort; wir machen nun die Annahme, daß die Refraktion des Stickstoffs von ähnlicher Größe ist wie in den tertiären, aliphatischen Aminen und nehmen ferner an, daß der Uebergang des Amin — in den Ammonium — Stickstoff von dem gleichen Rückgang begleitet ist wie das in Tabelle IX dargelegt ist; dann berechnet sich für Dimethylanilin in Form des Salzes nach der Beziehung:

$$(8\,\mathfrak{r}_c + 11\,\mathfrak{r}_H + \mathfrak{r}_N + 3\,\digamma) - \Delta' = \mathfrak{M}_{ber.}$$

für

	$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$	$\mathfrak{M}\gamma - \mathfrak{M}\alpha$
ber.	38,58	38,92	40,14	1,56

wobei für $\mathfrak{r}_N$ der aus den tertiären, aliphatischen Aminen abgeleitete Wert benutzt wurde. Aus diesen $\mathfrak{M}_{ber.}$ Werten berechnet sich folgende Differenz Δ_1' in Tabelle XI gegenüber den aus den Chlorhydraten abgeleiteten Werten der Molekularrefraktion:

Tabelle XI.

	$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$	$\mathfrak{M}\gamma - \mathfrak{M}\alpha$
Δ_1' bei 10 %	1,10	1,22	1,28	0,16
Δ_1' bei 20 %	1,17	1,29	1,36	0,17
Δ_1' bei 30 %	1,23	1,36	1,44	0,19
Δ_1' bei 40 %	1,30	1,42	1,52	0,20

Eine analoge Rechnung ergeben für Dimethyl-o-toluidin die Differenzen Δ_2' in Tabelle XII, die nur wenig von den für das vorige Amin bestimmten Differenzen abweichen.

Tabell XII.

	$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$	$\mathfrak{M}\gamma - \mathfrak{M}\alpha$
Δ_2' bei 10 %	1,07	1,12	1,17	0,10
Δ_2' bei 20 %	1,18	1,24	1,27	0,09
Δ_2' bei 30 %	1,28	1,34	1,37	0,09
Δ_2' bei 40 %	1,36	1,44	1,47	0,11

Es bleibt somit immer noch eine Differenz von mehr als einer Einheit: der berechnete Wert ist gegenüber dem gefundenen immer noch zu groß. Zu dieser Differenz ist folgendes zu bemerken. Zunächst sammeln sich in den Δ'-Werten sämtliche Unsicherheiten der gemachten Annahmen; ferner die Unsicherheit der Berechnung der $\mathfrak{M}$-Werte aus Lösungen unter Benutzung der Mischungsregel von Biot-Arago; es wäre immerhin discutabel, daß die aus Lösungen berechneten $\mathfrak{M}$-Werte nicht ohne weiteres mit den nach Brühl aus den homogenen, flüssigen Stoffen abgeleiteten verglichen werden dürften.

Schließlich wäre es auch möglich, daß die Refraktions- und Dispersions-Incremente für die „Äthylenbindungen" des Benzols in den betrachteten Salzen geringer sind. Bemerkenswert ist jedenfalls die große Differenz in den $\mathfrak{M}$-Werten der homogenen und gelösten Amine gegenüber den aus den Salzen berechneten Refraktionen. Eine Verteilung dieser Differenzen auf die einzelnen bei der Salzbildung in betracht kommenden Faktoren muß weiteren Untersuchungen überlassen bleiben.

Berechnet man in analoger Weise für das in Salzsäure gelöste Benzylamin die Molekularrefraktion unter Benutzung des für primäre, aliphatische Amine gültigen r_N-Wertes und desgleichen des Wertes für Δ' so ergibt sich

$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$	$\mathfrak{M}\gamma - \mathfrak{M}\alpha$
33,37	33,75	34,71	1,33

Der Vergleich dieser Werte mit denen aus dem Chlorhydrat gefundenen $\mathfrak{M}_3$ Werten führt zu den Differenzen Δ_3' in Tabelle XIII.

Tabelle XIII.

	$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$	$\mathfrak{M}\gamma - \mathfrak{M}\alpha$
Δ_3' bei 5 %	0,09	0	0,20	0,12
„ bei 15 %	0,01	0,09	0,09	0,09
„ bei 25 %	0,07	0,18	0,04	0,04

Die Differenzen sind praktisch gleich Null. Ein derartiges Verhalten war bei einem Amin wie $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ in dem die Aminogruppe vom Benzolkern durch ein gesättigtes C Atom getrennt ist, in gewisser Weise zu erwarten; denn es liegt die Annahme nahe, daß durch die indirekte

Bindung der Aminogruppe auch eine völlig andere und geringere Beeinflussung der Elektronen des Benzols hervorgerufen wird. Eine Ueberraschung hat nun die Rechnung beim Anilin gebracht. Es berechnen sich unter Verwendung des $\mathfrak{r}_N$-Wertes für primäre, aliphatische Amine und nach Abzug des Δ'-Wertes

$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$	$\mathfrak{M}\gamma - \mathfrak{M}\alpha$
28.77	29,13	29,99	1,22

Die Differenzen sind hier mit Δ_4' bezeichnet in Tabelle XIV.

Tabelle XIV.

	$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$	$\mathfrak{M}\gamma - \mathfrak{M}\alpha$
Δ_4' bei 10 %	0,02	0,13	0,03	0,01
„ bei 20 %	0,01	0,17	0,02	0,01
„ bei 30 %	0,04	0,21	0,06	0,02

Demnach verhält sich Anilin dem Benzylamin analog, was mit Rücksicht auf das absorptiometrische Verhalten unwahrscheinlich ist. Diese Discrepanz deutet darauf hin, daß die Annahme der $\mathfrak{r}_N$-Werte für das Stickstoffatom in den Salzen der primären und tertiären aromatischen Amine nicht frei von Willkür ist; wahrscheinlich nehmen die tertiären, aromatischen Amine gegenüber den primären eine besondere Stellung ein, worauf auch andere Erfahrungen hinweisen.

Infolge dieser Discrepanz wird Anilin im Anschluß an diese Arbeit noch genauer untersucht werden.

Anhangsweise wurden die Dichte-Messungen noch dazu benutzt, um die molekularren Lösungsvolumina abzuleiten. Dabei ergab sich folgendes:

I. Bei den binären Gemischen:

a) sind beim Dimethyl-anilin die molekularen Lösungsvolumina in Amylalkohol und Chloroform praktisch identisch mit dem Molekularvolum 126,66 des homogenen Amins; in Azetonitril zeigt sich gegenüber diesem Wert mit steigender Verdünnung eine geringe, dagegen in Äthylalkohol eine stärkere Erniedrigung.

b) beim Dimethyl-o-toluidin zeigen die molekularen Lösungsvolumina in allen vier Solventien gegenüber dem Molekularvolum 145,64 des homogenen Amins mit steigender Verdünnung eine wachsende Erniedrigung, die bei einem Molbruch 0,1 ungefähr eine Einheit erreicht.

II. Bei den Salzen:

Dimethyl-anilinchlorhydrat und Dimethyl-o-toluidinchlorhydrat zeigt sich in wässeriger Lösung mit steigender Verdünnung eine Zunahme des molekularen Lösungsvolumens, dagegen bei Benzylaminchlorhydrat und Anilinchlorhydrat umgekehrt eine Abnahme.

Ein Versuch zur Auffindung von Zusammenhängen zwischen Molekularvolum und Molekularrefraktion, wie es schon Walden[1]) getan hat, wurde an dem hier vorliegenden Versuchsmaterial nicht unternommen. Es sei hier nur erwähnt, daß die Walden'sche Gesetzmäßigkeit, die verlangt, daß bei Lösungen eines Salzes in verschiedenen Konzentrationen mit zunehmender Molekularrefraktion eine Abnahme des Molekularvolums parallel geht, sich hier bei den tert. Aminen nicht bestätigt, da beide Größen mit steigender Verdünnung abnehmen; ebenso bestätigt sich nicht die Ansicht, daß in dem Solvens mit dem kleinsten $\mathfrak{M}$-Wert sich der größte Wert für das Molekularvolum findet.

[1]) Walden, Zt. f. ph. Ch. 59.

C. Methodischer Teil.

Methodischer Teil.

Das Refraktionsvermögen der gelösten Stoffe wurde nach der Mischungsregel von Biot-Arago berechnet. Bezeichnet $\mathfrak{N}$ das spezifische Brechungsvermögen der Lösung, $\mathfrak{N}_1$ das des Lösungsmittels, $\mathfrak{N}_2$ dasjenige der gelösten Substanz und p den Prozentgehalt an letzterer, so ist das Brechungsvermögen von 100 Gewichtsteilen der Lösung

$$100\,\mathfrak{N} = p\mathfrak{N}_2 + (100-p)\,\mathfrak{N}_1$$

und somit das spezifische Brechungsvermögen des gelösten Körpers

$$\mathfrak{N}_2 = \frac{100\,\mathfrak{N} - (100-p)\,\mathfrak{N}_1}{p}$$

Als Maß des Brechungsvermögens wurde der Lorenz-Lorentz'sche Ausdruck

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d} = \mathfrak{N} \qquad (d = \text{Dichte})$$

angewandt, da er allen Berechnungen der modernen Spektrochemie zu Grunde liegt. $\mathfrak{N} \cdot M$ = Molekularrefraktion (M = Molekulargewicht, siehe auch die Tabellen am Schlusse der Arbeit)

Außerdem wurde noch in zwei Fällen eine zweite Art der Berechnung der Refraktionsäquivalente angewandt, die von Heydweiller[1]) stammt.

$$R = \frac{7}{34}\,(36{,}3\;\Delta_n + 0{,}27\;\Delta_n^{\,3} + M_1 - 10\;\Delta_s)$$

worin

$$\Delta_n = 100\;\frac{n-n_0}{m\cdot n_0} \quad \text{und}$$

$$\Delta_s = 100\;\frac{s-s_0}{m\cdot s_0} \quad \text{ist.}$$

Δ_n ist der auf 1 g — Äquivalent pro Liter bezogene prozentische Unterschied gegen n_0 von reinem Wasser bei gleicher Temperatur. m bedeutet die Molarität, s die Dichte der Lösung und s_0 die Dichte des Lösungsmittels. Merkwürdigerweise ergaben sich verschiedene Werte der Molekularrefraktion bei beiden Berechnungsarten und zwar wurden die Verschiedenheiten mit wachsender Konzentration größer. Während die Salze mit steigender Konzentration eine Abnahme der $\mathfrak{M}$-Werte zeigten bei der Berechnung nach der Mischungsregel, so zeigte sich nach Heydweiller'scher Rechnung eine Vergrößerung der $\mathfrak{M}$-Werte.

[1]) Heydweiller, Annalen der Physik 41, 518
[1]) Heydweiller, Annalen der Physik 37, 37

Die Herstellung der Salzlösungen bedurfte besonderer Vorsicht. Zu der eingewogenen Menge Base wurde die nötige Menge Salzsäure hinzugegeben. Da wegen der freiwerdenden Neutralisationswärme die Möglichkeit der Verdampfung des HCl-Gases bestand, so wurde die Neutralisation unter Eiskühlung vorgenommen. Die so erhaltene Salzlösung wurde dann nach Annahme der Zimmertemperatur gewogen und dann die Gewichtsprozentgehalte bestimmt.

Zur Bestimmung der Dichten der Flüssigkeiten wurde ein Pyknometer nach Sprengel und für feste Körper ein solches nach Roth[1]) benutzt. Alle Messungen wurden bei 20 Grad Celsius ausgeführt. Die Dichten sind auf das Vakum und auf Wasser von 4 Grad als Einheit bezogen.

Als Thermostat diente ein größeres Wasserbad mit Toluolregulator, dessen Temperatur auf etwa 1/10 Grad genau konstant gehalten wurde. Eine Luthersche Zentrifugalpumpe führte das Wasser zum Prisma des Pulfrichschen Refraktometers, mit dem die Brechungsexponenten bestimmt wurden. Dabei ergaben sich Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Brechungsindizes solcher binären Gemische, deren Komponenten flüchtig sind wie Chloroform und Azetonitril. Der Brechungsindex ändert sich dann während der Ablesung infolge Konzentrationsverschiebungen, die durch Verflüchtigung eintreten. Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen, wurde das Prisma des Pulfrischen Refraktometers mit einem von der Firma Zeiss gelieferten Innenkühler ausgestattet. Der auf dem Pulfrich-Prisma aufgekittete Glastrog enthielt an seinem oberen Rande einen Schliff, in dem der kleine gläserne Innenkühler paßte, welch letzterer zugleich das Thermometer aufnahm. Der Innenkühler tauchte bis dicht über die Oberfläche des Prismas in die Untersuchungsflüssigkeit ein. Durch die Ansätze des gläsernen Innenkühlers cirkulierte das Wasser des Thermostaten, das zugleich den das Prisma umgebenden Messingkühler durchfloß.

Zur Berechnung des Molekularvolumens des gelösten Stoffes diente folgende Formel:

Ist p die Anzahl Gramm des gelösten Stoffes,
100 die Anzahl Gramm der Lösung,
d die Dichte der Lösung,
d_0 die Dichte des Lösungsmittels

dann ist:

$$\frac{100}{d} = \text{Volum der Lösung}$$

und

$$\frac{100 - p}{d_0} = \text{Volum des Lösungsmittels.}$$

[1]) W. A. Roth, Phys. chem. Uebungen S. 39.

Die Differenz beider Volumina ist das Lösungsvolum von p Gramm gelöster Substanz. Somit hat ein Gramm gelöster Substanz das Lösungsvolumen:

$$v_0 = \frac{1}{p}\left[\frac{100}{d} - \frac{100-p}{d_0}\right]$$

und ein Grammolekül

$$V = \frac{M}{p}\left[\frac{100}{d} - \frac{100-p}{d_0}\right]$$

Somit ist V das scheinbare Volum eines Grammoleküls des gelösten Stoffes und zwar scheinbares Volum, weil eine eventuelle Kontraktion des Lösungsmittels nicht berücksichtigt wird.

Bei der Berechnung der Molekularrefraktion der in indifferenten Medien gelösten Amine nach der Mischungsregel wurde durch Erfahrung gefunden, daß die Genauigkeit der Bestimmung dieser Konstante etwa bei 10-prozentigen Lösungen gering wird. Dagegen stimmte die Konstante bei manchen wässerigen Salzlösungen in mehreren Versuchen noch bei ca. 5-prozentigen Lösungen überein. Zur Prüfung der Genauigkeit der Methode ist im folgenden berechnet worden, wie die ermittelte Molekularrefraktion sich ändert, wenn man willkürlich einen Ablesungsfehler von einer Minute am Refraktometer annimmt. Die nachfolgende Tabelle XV zeigt, daß bei ca. 15-prozentigen binären Gemischen die Aenderung rund 5 Einheiten der 2. Dezimale beträgt und bei ca. 12-prozentigen wässerigen Salzlösungen rund 4 Einheiten.

Tabelle XV.

Dimethyl-anilin in	Prozentgehalt an gelöstem Stoff	Differenz der $\mathfrak{M}$-Werte bei einem Ablesungsfehler von 1′		
Äthylalkohol	14,90 %	0,05	0,05	0,05
Amylalkohol	14,62 %	0,05	0,05	0,05
Dimethyl-o-toluidin in				
Äthylalkohol	16,55 %	0,06	0,06	0,06
Amylalkohol	16,29 %	0,05	0,05	0,05
Dimethyl-anilinchlorhydrat in				
H_2O	12,34 %	0,05	0,04	0,05
Dimethyl-o-toluidinchlorhydrat in				
H_2O	11,48 %	0,04	0,04	0,05
Benzylaminchlorhydrat in				
H_2O	11,08 %	0,04	0,04	0,05

Nun ist bei den wässerigen Salzlösungen praktisch kein Ablesungsfehler von einer Minute beobachtet worden und somit hier obiger Fehler nicht vorhanden. Dagegen zeigte sich bei den binären Gemischen eine Ablesungsdifferenz von 2′, sodaß man hier mit einem Fehler bis zu einer Einheit der 1. Dezimale rechnen kann.

D. Praeparatives.

Ueber das spektrochemische Verhalten der hier dargestellten Stoffe siehe Zahlentafel B.

1) Azetonitril.

Das nach Walden[1]) aus Dimethylsulfat und Cyankali erhaltene Präparat, das u. a. stark durch Isonitril verunreinigt ist, wird zur Entfernung der Blausäure mit Kalilauge geschüttelt und destilliert. Darauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und dadurch das Isonitril zerstört. Darauf wurde etwas Quecksilberoxyd zugesetzt, wodurch alle Ameisensäure zerstört wurde, und die Flüssigkeit abdestilliert, die mit einer ganz konzentrierten Chlorkalzium-Lösung ausgewaschen wurde. Es entstehen dann zwei Schichten, deren obere aus wässerigem Azetonitril besteht. Diese wird abdekantiert und zwischen 75 und 83 Grad destilliert. Zur Entfernung des Wassers wurde das Azetonitril zweimal über Phosphorpentoxyd destilliert.

2) Chloroform.

Da sich bei der Zersetzung von Chloroform Phosgen und Salzsäure bilden, wurde das Chloroform zunächst mit verdünnter Kalilauge und dann mit Anilin geschüttelt. Dieses Gemisch wurde auf dem Wasserbade destilliert. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure wurde es über Chlorkalzium einige Zeit stehen gelassen und destilliert.

3) Glykol.

Reines Präparat von Kahlbaum. Sdpkt. 197° (760 mm)

4) Paraldehyd.

Reines Präparat von Kahlbaum. Dieses wurde in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, schnell abgepreßt und unter Vermeidung zu starker Erwärmung destilliert bei 124°.

5) Äthylalkohol und Methylalkohol wurde 6 Stunden über Calciumoxyd am Rückflußkühler gekocht, destilliert und 3 Tage über reinster Tierkohle stehen gelassen, darauf filtriert und in einer eingeschliffenen Glasapparatur destilliert.

6) Dimethyl-anilin Präparat von Merck (monofrei) Sdpkt. 194° (752)

7) Dimethyl-o-toluidin Präparat von Merck mit wässerigem Formaldehyd behandelt und bei 184 Grad (760 mm) destilliert.

8) Benzylamin.

An Benzylcyanid wurde Wasser angelagert. Dazu wurden je 10 cm^3 mit 15 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, bis sich eben eine rötliche Färbung einstellte und dann sofort auf Eis gegossen, worauf schneeweißes flockiges Benzylacetamid ausfällt. Dieses wurde getrocknet und nach der Methode von Hoogewerff und van Dorp[2]) mit Brom und Alkali behandelt und mit Wasserdampf überdestilliert. Darauf wurde das

[1]) Walden, Ber. 40 (1907) 3215
Weinland, Ber. 38, 2327
[2]) Recueil des traveaux chimiques des Pay-Bas 5, 252.

Amin in das Chlorhydrat verwandelt, in Wasser gelöst und etwaige Verunreinigungen mit Äther extrahiert. Die Base wurde mit Kalilauge in Freiheit gesetzt und destilliert.
Das so gewonnene Benzylamin war völlig farblos. Da es sofort aus der Luft Kohlensäure anzieht, wurde es unter Luftabschluß in einer geeigneten Apparatur bis zum Gebrauch aufbewahrt.
9) Anilinchlorhydrat.

Reines, frisch destilliertes Anilin von Merck wurde mit der äquivalenten Menge Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Da Anilinchlorhydrat sehr leicht Verfärbungen annimmt, so wurde das feste Salz in Alkohol gelöst und durch Äther fraktioniert gefällt. Dabei wurden etwaige Verunreinigungen durch den Äther aufgenommen. Nach einer nochmaligen fraktionierten Fällung wurde ein schneeweißes Präparat gewonnen.

Zusammenfassung.

1. Die aus binären Gemischen von Dimethyl-anilin und Dimethyl-o-toluidin mit Azetonitril, Äthylalkohol, Chloroform und Amylalkohol ermittelten Werte der Molekularrefraktion ($\mathfrak{M}$) der Amine zeigen die Gesetzmäßigkeit linearer Abnahme der $\mathfrak{M}$-Werte mit steigender Konzentration an Amin. Dasselbe zeigen Gemische von Benzylamin und Wasser.
2. Der Grad der Abweichungen der aus den Gemischen ermittelten $\mathfrak{M}$ Werte von denen der homogenen Amine ist von der Natur des Lösungsmittels abhängig; dabei findet sich die Brühl'sche Regel nicht bestätigt, daß diese Abweichung des $\mathfrak{M}$-Wertes sich vergrößert, je mehr das spektrochemische Verhalten des homogenen Stoffes von dem des Solvens abweicht.
3. Durch Salzbildung erfahren die $\mathfrak{M}$-Werte aller Amine eine Erniedrigung. Dabei wird wahrscheinlich gemacht, daß die $\mathfrak{M}$-Werte des Ammoniumstickstoffs um 0,72 Einheiten und die $\mathfrak{M}_\gamma$—$\mathfrak{M}_\alpha$-Werte um 0,02 Einheiten kleiner sind als die des Aminstickstoffs.
4. Die tertiären aromatischen Amine zeigen beim Uebergang in die stark dissoziierten Salze einen enormen Rückgang der Refraktions- und Dispersionswerte, was auf variable Refraktions- und Dispersionsäquivalente ungesättigter C-Atome schließen läßt.
5. Die geringere Erniedrigung des $\mathfrak{M}$-Wertes für Dimethyl-o-toluidin bei der Salzbildung gegenüber dem Dimethyl-anilin macht wahrscheinlich, daß der Lockerungsgrad der Elektronen der Benzolkohlenstoffatome in ersterem Amin geringer ist als in letzterem, was mit anderen optischen Beobachtungen im Einklang steht.
6. Die sehr geringe Erniedrigung der $\mathfrak{M}$-Werte des Benzylamins durch Salzbildung führt zu der Annahme, daß die indirekte Bindung der NH Gruppe eine andere und geringere Beeinflussung der Elektronen des Benzols bewirkt. Versuche über Salzbildung bei primären, aromatischen Aminen sind noch nicht abgeschlossen.

Lebenslauf

Ich wurde am 20. April 1897 in Bielefeld geboren und besuchte bis zum Ausbruch des Krieges die Oberrealschule in Bielefeld, um dann als Kriegsfreiwilliger in das Jäger-Bat. 7 Bückeburg einzutreten. Ich nahm am ganzen Kriege teil und geriet am 5. Nov. 1918 beim Zusammenbruch als Leutnant d. R. in englische Kriegsgefangenschaft. Im November 1919 nahm ich sofort nach meiner Rückkehr das Chemie-Studium in Münster in Westf. auf, das ich mit der mündlichen Doktorprüfung am 29. Mai 1925 beendete.

Tafel A — Gemische von Dimethyl-anilin in den Solventien der Tafel B.

	Molarität	Gewichtsprozentgehalt an Amin	$d_{4^0}^{20^0}$	Brechungsindices bei 20° nα	n_D	nβ	nγ	$\mathfrak{N}\alpha$	$\mathfrak{N}_D$	$\mathfrak{N}\gamma$	$\mathfrak{N}_{2\ \alpha}$	$\mathfrak{N}_{2\ D}$	$\mathfrak{N}_{2\ \gamma}$	$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$	$\mathfrak{M}\gamma$-$\mathfrak{M}\alpha$	Molbruch	Molekulares Lösungsvolum
	7,0395	88,70	0,96106	1,53322	1,53928	1,55551	1,57069	0,32304	0,32611	0,34172	0,33332	0,33664	0,35365	40,35	40,76	42,83	2,47		
	6,0200	75,34	0,96761	1,51157	1,51729	1,53156	1,54486	0,30990	0,31281	0,32668	0,33419	0,33771	0,35465	40,47	40,90	42,95	2,48		
Paraldehyd	4,0170	49,90	0,97482	1,47702	1,48133	1,49265	1,50288	0,28987	0,29210	0,30318	0,34506	0,34768	0,36535	41,79	42,10	44,24	2,46		
	2,0116	24,80	0,98237	1,43751	1,44062	1,44847	1,45505	0,26696	0,26861	0,27621	0,36178	0,36521	0,38222	43,81	44,23	46,39	2,48		
	1,0029	12,33	0,98501	1,41762	1,42012	1,42633	1,43111	0,25564	0,25698	0,26285	0,39750	0,40083	0,41648	48,14	48,54	50,44	2,30		
	7,0303	90,70	0,93863	1,52847	1,53433	1,55121	1,56571	0,32831	0,33135	0,34739	0,33435	0,33758	0,35449	40,49	40,88	42,94	2,35	0,768	126,39
	6,0260	79,57	0,91707	1,50161	1,50723	1,52187	1,53534	0,32160	0,32463	0,33966	0,33502	0,33852	0,35604	40,57	40,99	43,12	2,55	0,559	126,24
Azetonitril	4,0009	55,54	0,87232	1,44727	1,45146	1,46241	1,47233	0,30645	0,30894	0,32120	0,33614	0,33969	0,35751	40,71	41,14	43,29	2,59	0,297	126,17
	2,0010	29,28	0,82757	1,39464	1,39729	1,40787	1,41144	0,28946	0,29119	0,30032	0,33802	0,34110	0,35944	40,93	41,31	43,53	2,59	0,123	126,28
	1,0001	15,04	0,80524	1,36834	1,37050	1,37637	1,38131	0,27977	0,28123	0,28856	0,33858	0,34167	0,36042	41,00	41,38	43,65	2,65	0,057	126,40
	7,0493	90,85	0,93964	1,53053	1,53669	1,55261	1,56771	0,32902	0,33220	0,34802	0,33412	0,33750	0,35437	40,46	40,87	42,91	2,45	0,791	126,46
	6,0516	79,70	0,91948	1,50553	1,51100	1,52554	1,53844	0,32304	0,32590	0,34041	0,33442	0,33758	0,35451	40,47	40,88	42,93	2,46	0,593	126,32
Äthylalkohol	4,0113	55,33	0,87789	1,45679	1,46095	1,47203	1,48159	0,31011	0,31254	0,32450	0,33560	0,33898	0,35625	40,64	41,05	43,14	2,50	0,320	125,88
	2,0098	29,11	0,83605	1,40838	1,41143	1,41895	1,42558	0,29532	0,29726	0,30620	0,33605	0,33979	0,35728	40,69	41,15	43,27	2,58	0,135	125,29
	1,0019	14,90	0,81416	1,38415	1,38650	1,39233	1,39724	0,28728	0,28884	0,29593	0,33727	0,34049	0,35740	40,84	41,23	43,28	2,44	0,067	125,14
	0,5014	7,56	0,80342	1,37221	1,37423	1,37944	1,38341	0,28303	0,28441	0,29062	0,33809	0,34087	0,35728	40,92	41,28	43,27	2,35	0,030	124,51
	7,0759	84,76	1,0109	1,54083	1,54698	1,56374	1,57930	0,31077	0,31370	0,32888	0,33458	0,33788	0,35506	40,52	40,92	43,00	2,48	0,846	126,70
	6,0276	67,47	1,0818	1,52607	1,53181	1,54706	1,56114	0,28377	0,28636	0,29940	0,33459	0,33724	0,35540	40,52	40,84	43,04	2,52	0,672	126,69
Chloroform	4,0196	39.98	1,2176	1,49852	1,50316	1,51543	1,52650	0,24095	0,24285	0,25244	0,33494	0,33841	0,35608	40,56	40,98	43,12	2,56	0,396	126,65
	2,0070	17,96	1,3535	1,47094	1,47459	1,48392	1,49197	0,20649	0,20786	0,21434	0,33504	0,33871	0,35642	40,57	41,02	43,16	2,59	0,177	126,60
	0,9994	8,51	1,4213	1,45728	1,46035	1,46817	1,47481	0,19172	0,19283	0,19802	0,33542	0,33906	0,35680	40,62	41,06	43,21	2,59	0,084	126,65
	5,4415	79,02	0,92111	1,51566	1,52116	1,53583	1,54881	0,32773	0,33058	0,34524	0,33439	0,33763	0,35459	40,49	40,88	42,94	2,45	0,733	126,72
	4,0044	54,83	0,88439	1,47825	1,48255	1,49379	1,50281	0,32017	0,32263	0,33415	0,33460	0,33874	0,35484	40,52	40,92	42,97	2,45	0,469	126,72
Amylalkohol	2,0037	28,62	0,84778	1,44153	1,44474	1,45285	1,45979	0,31181	0,31378	0,32294	0,33464	0,33810	0,35512	40,52	40,94	43,00	2,48	0,226	126,71
	1,0013	14,62	0,82934	1,42367	1,42624	1,43275	1,43822	0,30747	0,30911	0,31667	0,33564	0,33886	0,35548	40,65	41,03	43,05	2,40	0,110	126,81
Dimethyl-anilin	homogen		0,95605	1,55179	1,55844	1,57641	1,59298	0,33411	0,33744	0,354444				40,46	40,86	42,92	2,46		

Tafel B — Verwendete Solventien

	$d_{4^0}^{20^0}$	Brechungsindices bei 20° nα	n_D	nβ	nγ	$\mathfrak{N}_1\ \alpha$	$\mathfrak{N}_{1\ D}$	$\mathfrak{N}_1\ \gamma$	$\mathfrak{N}\gamma$-$\mathfrak{N}\alpha$	$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$	$\mathfrak{M}\gamma$-$\mathfrak{M}\alpha$
Paraldehyd	0,99740	1,39871	1,40071	1,40555	1,40937	0,24236	0,24343	0,24807	0,00571	32,02	32,16	32,78	0,76
									ber.	32,13	32,28	32,88	0,73
									Brühl	32,42	32,55	33,13	0,71
Azetonitril	0,78312	1,34238	1,34403	1,34818	1,35153	0,26936	0,27053	0,27584	0,00648	11,05	11,10	11,32	0,27
									ber.	11,16	11,21	11,42	0,26
									Brühl	11,06	11,11	11,32	0,26
Äthylalkohol	0,79213	1,35997	1,36170	1,36592	1,36954	0,27853	0,27980	0,28517	0,00664	12,83	12,89	13,13	0,30
									ber.	12,85	12,83	13,17	0,31
									Landolt	12,72	12,78	13,02	0,30
Chloroform	1,4887	1,44375	1,44625	1,45245	1,45783	0,17835	0,17922	0,18324	0,00489	21,29	21,40	21,88	0,59
									ber.	21,30	21,42	21,82	0,52
									Landolt	21,29	21,40	21,88	0,59
Amylalkohol	0,81103	1,40567	1,40775	1,41280	1,41694	0,30264	0,30401	0,31003	0,00739	26,67	26,79	27,32	0,65
									ber.	26,69	26,81	27,34	0,69
									ber.	26,67	26,79	27,32	0,65

Tafel C — Gemische von Dimethyl-o-toluidin mit den Solventien von Tafel B.

	Molarität	p: Gewichtsprozentgehalt an Amin	$d_4^{20°}$	Brechungsindices bei 20° $n\alpha$	n_D	$n\beta$	$n\gamma$	$\mathfrak{N}\alpha$	$\mathfrak{N}_D$	$\mathfrak{N}\gamma$	$\mathfrak{N}_2\ \alpha$	$\mathfrak{N}_2\ _D$	$\mathfrak{N}_2\ \gamma$	$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$	$\mathfrak{M}\gamma$-$\mathfrak{M}\alpha$	Molbruch	molekulares Lösungsvolum
Azetonitril	6,0136	89,13	0,91197	1,49891	1,50361	1,51564	1,52619	0,32191	0,32448	0,33668	0,32828	0,33102	0,34406	44,37	44,74	46,50	2,13	0,714	145,21
	4,0195	62,45	0,86993	1,44647	1,45016	1,45953	1,46770	0,30682	0,30901	0,31937	0,32915	0,33196	0,34536	44,49	44,87	46,68	2,19	0,336	144,90
	1,9942	32,64	0,82594	1,39355	1,39621	1,40286	1,40862	0,28932	0,29105	0,29909	0,32983	0,33271	0,34641	44,58	44,97	46,82	2,24	0,147	144,80
	1,0009	16,82	0,80426	1,36806	1,37013	1,37557	1,38013	0,27991	0,28132	0,28810	0,33042	0,33304	0,34713	44,66	45,01	46,92	2,26	0,058	144,74
Äthylalkohol	6,0104	88,97	0,91303	1,50091	1,50556	1,51743	1,52794	0,32263	0,32516	0,33722	0,32831	0,33100	0,34390	44,37	44,74	46,48	2,11	0,733	145,42
	4,0234	62,03	0,87673	1,45429	1,45796	1,46737	1,47530	0,30905	0,31120	0,32130	0,32880	0,33151	0,34457	44,44	44,81	46,57	2,13	0,358	144,97
	2,0059	32,34	0,83834	1,40747	1,41014	1,40460	1,42253	0,29393	0,29563	0,30346	0,32981	0,33244	0,34567	44,58	44,93	46,72	2,14	0,140	144,59
	1,0026	16,55	0,81882	1,38405	1,38640	1,39186	1,39643	0,28558	0,28713	0,29373	0,32996	0,33299	0,34640	44,60	45,01	46,82	2,22	0,063	144,41
Chloroform	6,4763	90,98	0,96211	1,51756	1,52245	1,53537	1,54688	0,31474	0,31723	0,32956	0,32826	0,33091	0,34406	44,36	44,72	46,50	2,14	0,899	145,40
	5,9844	80,71	1,0022	1,51197	1,51681	1,52915	1,54047	0,29940	0,30177	0,31329	0,32832	0,33105	0,34436	44,37	44,74	46,54	2,17	0,787	145,38
	3,9883	46,22	1,1663	1,48992	1,49392	1,50440	1,51362	0,24786	0,24958	0,25797	0,32874	0,33144	0,34492	44,43	44,80	46,62	2,19	0,432	145,08
	0,1992	20,26	1,3287	1,46681	1,47017	1,47862	1,48581	0,20876	0,21005	0,21601	0,32844	0,33140	0,34497	44,39	44,79	46,62	2,23	0,183	144,74
	0,0993	9,53	1,4090	1,45538	1,45826	1,46569	1,47195	0,19270	0,19375	0,19872	0,32886	0,33169	0,34564	44,45	44,83	46,71	2,26	0,085	144,65
Amylalkohol	6,0134	88,92	0,91401	1,50633	1,51100	1,50307	1,53374	0,32523	0,32776	0,33995	0,32804	0,33072	0,34368	44,34	44,70	46,45	2,11	0,840	145,54
	4,0001	61,43	0,88008	1,47245	1,47607	1,48567	1,49400	0,31844	0,32053	0,33079	0,32837	0,33091	0,34383	44,38	44,73	46,47	2,09	0,509	145,38
	2,0017	31,98	0,84608	1,43911	1,44193	1,44926	1,45535	0,31095	0,31268	0,32083	0,32861	0,33111	0,34381	44,42	44,75	46,47	2,05	0,235	145,05
	0,9986	16,29	0,82878	1,42256	1,42494	1,43117	1,43617	0,30697	0,30849	0,31559	0,32920	0,33147	0,34418	44,49	44,80	46,52	2,03	0,113	144,74
Dimethyl-o-toluidin homogen			0,92799	1,52100	1,52589	1,53910	1,55070	0,32813	0,33071	0,34365				44,35	44,70	46,45	2,10		

Tafel D — HCl aus Salzsäure

	Gewichtsprozentgehalt an HCl in der Säure p																
HCl aus Salzsäure	4,376	1,0195	1,34093	1,34287	1,34724	1,35073	0,20611	0,20717	0,21145	0,23011	0,23185	0,23934	8,39	8,46	8,73	0,34	
	13,092	1,0588	1,35932	1,36143	1,36652	1,37059	0,20809	0,20918	0,21393	0,22851	0,23003	0,23885	8,33	8,39	8,71	0,38	
	17,43	1,0778	1,36796	1,37032	1,37566	1,37995	0,20882	0,21002	0,21489	0,22687	0,22886	0,23723	8,27	8,35	8,65	0,38	
	24,47	1,1071	1,38162	1,38420	1,39000	1,39460	0,21002	0,21129	0,21635	0,22548	0,22747	0,23541	8,22	8,30	8,59	0,37	

Tafel E — NH_3 aus NH_3 in H_2O

																	molekulares Lösungsvolum
NH_3 in H_2O	2,737	0,98650	1,33267	1,33452	1,33881	1,34207	0,20832	0,20937	0,21365	0,32586	0,32762	0,33701	5,55	5,58	5,74	0,19	24.637
	7,125	0,96719	1,33485	1,33668	1,34104	1,34442	0,21375	0,21481	0,21927	0,32758	0,32901	0,33772	5,58	5,60	5,75	0,17	24,5224
	12,040	0,94733	1,33770	1,33970	1,34415	1,34763	0,21991	0,22109	0,22575	0,32875	0,33101	0,33949	5,60	5,64	5,78	0,18	24,7103
	16,177	0,93176	1,34024	1,34228	1,34685	1,35036	0,22511	0,22633	0,23115	0,32924	0,33142	0,33981	5,61	5,65	5,79	0,18	24,6108

Tafel F — Dimethyl-anilin, Dimethyl-o-toluidin, Benzylamin in Salzsäure

	Normalität der Säure																
Dimethyl-anilin	0,50	5,62	1,0075	1,34610	1,34794	1,35248	1,35621	0,21139	0,21244	0,21698	0,31008	0,31180	0,32141	37,55	37,76	38,92	1,37	120,21
	1,20	12,34	1,0184	1,36395	1,36607	1,37123	1,37535	0,21884	0,21998	0,22497	0,30927	0,31097	0,32094	37,45	37,66	38,87	1,42	119,82
	3,59	28,15	1,0459	1,40878	1,41143	1,41797	1,42335	0,23627	0,23762	0,24365	0,30818	0,31020	0,31951	37,32	37,56	38,69	1,37	119,38
	4,78	34,54	1,0557	1,42680	1,42976	1,43682	1,44264	0,24310	0,24458	0,25095	0,30804	0,31007	0,31927	37,30	37,51	38,66	1,36	119,16
	6,71	41,44	1,0681	1,44798	1,45116	1,45893	1,46533	0,25062	0,25217	0,25898	0,30798	0,30993	0,31920	37,30	37,53	38,65	1,35	119,02
Dimethyl-o-toluidin		12,01	1,0228	1,36590	1,36809	1,37326	1,37747	0,21895	0,22012	0,22513	0,31160	0,31387	0,32328	42,11	42,42	43,69	1,58	133,19
		19,54	1,0297	1,38405	1,38650	1,39224	1,39688	0,22709	0,22838	0,23381	0,31084	0,31288	0,32230	42,01	42,29	43,56	1,55	132,46
		27,00	1,0420	1,40497	1,40755	1,41396	1,41922	0,23520	0,23653	0,24247	0,31012	0,31205	0,32157	41,91	42,17	43,46	1,55	131,71
		42,07	1,0692	1,45059	1,45377	1,46162	1,46801	0,25163	0,25317	0,26000	0,30945	0,31140	0,32086	41,82	42,09	43,36	1,54	130,87
		44,49	1,0731	1,45788	1,46115	1,46916	1,47579	0,25422	0,25578	0,26274	0,30948	0,31142	0,32077	41,83	42,09	43,35	1,52	130,70
Benzyl-amin	0,50	5,42	1,0112	1,34727	1,34932	1,35401	1,35772	0,21129	0,21242	0,21701	0,31216	0,31530	0,32600	33,44	33,77	34,92	1,48	98,86
	1,20	11,08	1,0260	1,36506	1,36735	1,37255	1,37679	0,21782	0,21904	0,22406	0,31189	0,31432	0,32525	33,41	33,67	34,84	1,43	99,06
	3,59	26,06	1,0627	1,41330	1,41632	1,42317	1,42887	0,23480	0,23630	0,24253	0,31057	0,31321	0,32365	33,27	33,55	34,67	1,40	99,74
Benzyl-amin homogen			0,9834	1,53960	1,54446	1,55718	1,56795							34,15	34,41	35,63	1,48	

Tafel G — Benzylamin in H_2O

	$d_4^{20°}$	p	$n\alpha$	n_D	$n\beta$	$n\gamma$	$\mathfrak{N}\alpha$	$\mathfrak{N}_D$	$\mathfrak{N}\gamma$	$\mathfrak{N}_{2}\,\alpha$	$\mathfrak{N}_{2}\,_D$	$\mathfrak{N}_{2}\,\gamma$	$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$	$\mathfrak{M}\gamma$-$\mathfrak{M}\alpha$	Molekulares Lösungsvolum
Benzyl-amin in H_2O	1,0008	6,62	1,34584	1,34825	1,35272	1,35625	0,32810	0,33083	0,33971	0,32114	0,32385	0,33533	34,40	34,69	35,92	1,52	103,64
	1,0012	12,26	1,35776	1,35999	1,36505	1,36921	0,21919	0,22042	0,22547	0,32067	0,32329	0,33491	34,35	34,63	35,87	1,52	104,88
	1,0048	34,70	1,40628	1,40914	1,41611	1,42182	0,24461	0,24612	0,25281	0,31914	0,32155	0,33305	34,19	34,44	35,68	1,49	105,33
	1,0076	53,54	1,44758	1,45106	1,45963	1,46662	0,24547	0,26726	0,27522	0,31794	0,32038	0,33166	34,06	34,32	35,53	1,47	105,47

Tafel H — Benzylaminchlorhydrat in H_2O (Rechnung nach der Mischungsregel)

	p	$d_4^{20°}$	$n\alpha$	n_D	$n\beta$	$n\gamma$	$\mathfrak{N}\alpha$	$\mathfrak{N}_D$	$\mathfrak{N}\gamma$	$\mathfrak{N}_{2}\,\alpha$	$\mathfrak{N}_{2}\,_D$	$\mathfrak{N}_{2}\,\gamma$	$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$	$\mathfrak{M}\gamma$-$\mathfrak{M}\alpha$	
Benzylaminchlorhydrat in H_2O	4,18	1,0063	1,34067	1,34261	1,34708	1,35050	0,20867	0,20975	0,21410	0,29251	0,29468	0,30414	42,00	42,31	43,67	1,67	117,14
	14,86	1,0259	1,36516	1,36745	1,37263	1,37688	0,21789	0,21911	0,22413	0,29169	0,29400	0,30409	41,88	42,21	43,66	1,78	117,95
	21,11	1,0377	1,38007	1,38247	1,38823	1,39271	0,22326	0,22451	0,22985	0,29147	0,29354	0,30336	41,85	42,15	43,56	1,71	118,06
	34,27	1,0610	1,41159	1,41432	1,42121	1,42682	0,23431	0,23568	0,24190	0,29054	0,29255	0,30277	41,72	42,01	43,47	1,75	119,10
		1,2361															

Tafel I — Benzylaminchlorhydrat in H_2O (Rechnung nach Heydweiller)

		m	Δ_s	$\Delta_{n\,\alpha}$	$\Delta_{n\,D}$	$\Delta_{n\,\gamma}$	$\Delta_{n\,\gamma}$-$\Delta_{n\,\alpha}$	$R_1\,\alpha$	$R_1\,_D$	$R_1\,_\gamma$	$R_1\,\gamma - R_1\,\alpha$	
Benzylaminchlorhydrat in H_2O	Berechnung nach Heydweiller mit denselben Werten von p, d und n der Tafel H.	0,29281	2,66780	2,42175	2,44402	2,55948	0,13773	42,49	42,67	43,56	1,07	117,14
		1,0617	2,58460	2,4006	2,4290	2,5597	0,1591	42,50	42,72	43,73	1,23	117,95
		1,5254	2,57370	2,4051	2,42935	2,55584	0,15074	42,56	42,75	43,73	1,17	118,06
		2,5321	2,47200	2,3840	2,4071	2,5447	0,1607	42,61	42,78	43,85	1,24	119,10

Tafel K — Werte des verwendeten Wassers

	$d_4^{20°}$	$n\alpha$	n_D	$n\beta$	$n\gamma$	$\mathfrak{N}\alpha$	$\mathfrak{N}_D$
Werte des Wassers	0,9985	1,33123	1,33307	1,33720	1,34045	0,20501	0,20604

Tafel L — Anilinchlorhydrat in Wasser

	p								$\mathfrak{N}\gamma$	$\mathfrak{N}_{2}\,\alpha$	$\mathfrak{N}_{2}\,_D$	$\mathfrak{N}_{2}\,\gamma$	$\mathfrak{M}\alpha$	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}\gamma$	$\mathfrak{M}\gamma$-$\mathfrak{M}\alpha$	
Anilinchlorhydrat in H_2O	9,66	1,01788	1,35287	1,35500	1,35979	1,36373	0,21286	0,21411	0,21884	0,28692	0,28923	0,29928	37,17	37,47	38,77	1,60	103,86
	19,90	1,04006	1,37689	1,37923	1,38492	1,38949	0,22109	0,22231	0,22765	0,28568	0,28767	0,29780	37,01	37,27	38,58	1,57	103,56
	32,29	1,06500	1,40638	1,40914	1,41581	1,42124	0,23083	0,23221	0,23823	0,28489	0,28700	0,29693	36,91	37,18	38,47	1,56	104,60

Tafel M — Dimethyl-anilin, Dimethyl-o-toluidin in überschüssiger Salzsäure

	Normalität der Säure																
Dimethyl-anilin	1,5	12,123	1,0219	1,36460	1,36698	1,37211	1,37619	0,21844	0,21967	0,22465	0,30644	0,30916	0,31832	37,11	37,44	38,55	1,44	120,18
	4,0	11,671	1,0527	1,37969	1,38228		1,39236	0,21988	0,22116	0,22639	0,30812	0,31018	0,31936	37,31	37,56	38,73	1,42	122,73
	8,0	11,18	1,0892	1,39701	1,39994		1,41116	0,22110	0,22254	0,22799	0,30988	0,31274	0,32142	37,53	37,87	38,92	1,39	125,08
Dimethyl-o-toluidin	1,5	13,33	1,0227	1,36844	1,37069	1,38135	1,39004	0,22033	0,22153	0,22652	0,31161	0,31393	0,32271	42,11	42,43	43,62	1,51	133,16
	2,0	13,20	1,0296	1,37165	1,37395	1,37935	1,38368	0,22056	0,22178	0,22691	0,31141	0,31338	0,32293	42,09	42,35	43,64	1,55	133,28
	4,0	13,04	1,0533	1,38317	1,38583	1,39149	1,39615	0,22155	0,22292	0,22820	0,31042	0,31310	0,32256	41,95	42,32	43,60	1,65	134,36
	8,0	12,44	1,0894	1,40029	1,40310	1,40940	1,41446	0,22267	0,22405	0,22960	0,31237	0,31454	0,32371	42,22	42,51	43,75	1,53	137,63